

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **07-187705**(43)Date of publication of application : **25.07.1995**

(51)Int.Cl. C03C 3/068
C03C 3/15
C03C 8/02

(21)Application number : **06-287859**(71)Applicant : **CERDEC AG KERAMISCHE FARBEN**(22)Date of filing : **22.11.1994**(72)Inventor : **ANQUETIL JEROME**

(30)Priority

Priority number : **93 9314127** Priority date : **25.11.1993** Priority country : **FR**

(54) LEAD-AND CADMIUM-FREE GLASS FRIT COMPOSITION, ITS PRODUCTION, AND DECORATIVE VITREOUS ENAMEL COMPRISING THE GLASS FRIT COMPOSITION FOR GLASS, POTTERY AND CERAMICS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a glass frit composition having images of extremely different properties by using a borate glass as a base material, having neither Pb nor Cd and containing B₂O₃ and La₂O₃ with a specified ratio.

CONSTITUTION: In a lead- and cadmium-free glass frit composition based on a borate glass, the glass frit composition contains 1-24 mol.% lanthanum oxide and 0-10 mol.% silica as network-forming oxides along with boron oxide, wherein the molar ratio of boron oxide (B₂O₃) to lanthanum oxide (La₂O₃) is within the range of 3/1-99/1. The most preferable glass frit composition comprises 4-22 mol.% La₂O₃, 50-70 mol.% B₂O₃, 0-20 mol.% Al₂O₃, 0-25 mol.% ZnO, 0-20 mol.% Na₂O, 0-1 mol.% K₂O and 0-1 mol.% CaO and/or BaO.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.08.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7-187705

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 7 月 25 日

(51) Int. Cl.⁶

C 03 C

3/068

3/15

8/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8

O L

(全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平 6-287859

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 11 月 22 日

(31) 優先権主張番号 9314127

(32) 優先日 1993 年 11 月 25 日

(33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 393027109

ツェルデック アクテングゼルシャフト

ケラーミッシェ フェルベン

ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム

マイン グートロイトシュトラッセ 2

15

(72) 発明者 ジェローム アンケティル

フランス国 サン＝レオナル＝デーノブ

ラ プラス デ ラ コレギアル 4

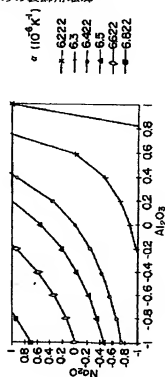
(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 鉛およびカドミウムを含有しないガラスフリット組成物、その製造法、ならびに該ガラスフリット組成物からなる、ガラス、陶磁器およびセラミックのための装飾用珪層

(57) 【要約】

【目的】 使用目的に最適なガラスフリット組成物を見出すために、当業者に大きい選択可能性を与えるような鉛およびカドミウムを含有しないか、または微量ではあるが、しかし種々の使用量を使用することによって、極めて異なる性質の像を示すガラスフリット組成物。

【構成】 硼酸塩ガラスを基礎とする、鉛およびカドミウムを含有しないガラスフリット組成物の場合に、該ガラスフリット組成物が網状化組織形成酸化物として酸化硼素以外に酸化ランタン 1～24 モル%および珪酸 0～10 モル%を含有し、酸化硼素 (B_2O_3) 対酸化ランタン (La_2O_3) のモル比が 3 対 1～9.9 対 1 の範囲内にある。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硼酸塩ガラスを基礎とする、鉛およびカドミウムを含有しないガラスフリット組成物において、該ガラスフリット組成物が網状化組織形成酸化物として酸化硼素以外に酸化ランタン1～24モル%および珪酸0～10モル%を含有し、酸化硼素 (B_2O_3) 対酸化ランタン (La_2O_3) のモル比が3対1～99対1の範囲内にあることを特徴とする、鉛およびカドミウムを含有しないガラスフリット組成物。

【請求項2】 本質的に珪酸を含有しない、請求項1記載のガラスフリット組成物。

【請求項3】 La_2O_3 2～24モル%、 B_2O_3 30～80モル%ならびに一連のアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、酸化アルミニウムおよび酸化亜鉛からの1つまたはそれ以上の酸化物を4～65モル%の全重量で含有する、請求項1または2に記載のガラスフリット組成物。

【請求項4】 La_2O_3 4～22モル%、 B_2O_3 45～75モル%、 Al_2O_3 0～25モル%、 ZnO 0～30モル%、 Na_2O 0～25モル%、 K_2O 0～10モル%およびCaOおよび/またはBaO 0～10モル%を含有し、 Al_2O_3 、 ZnO 、 Na_2O 、 K_2O 、CaOおよびBaOの全重量が10～50モル%に達し、かつ付加的に全部で先に記載した金属酸化物以外のものが10モル%まで存在していても、請求項1から3までのいずれか1項に記載のガラスフリット組成物。

【請求項5】 本質的に La_2O_3 4～22モル%、 B_2O_3 50～70モル%、 Al_2O_3 0～20モル%、 ZnO 0～25モル%、 Na_2O 0～20モル%、 K_2O 0～10モル%およびCaOおよび/またはBaO 0～10モル%からなり、この場合 Al_2O_3 および ZnO からなる総和は10～30モル%であり、記載されたアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物からなる総和は4～20モル%である、請求項4記載のガラスフリット組成物。

【請求項6】 ガラスフリットにおいて、請求項1から5までのいずれか1項に記載の組成を有することを特徴とするガラスフリット。

【請求項7】 請求項1から5までのいずれか1項に記載の組成を有するガラスフリットを、ガラス配合物を800～1300℃で溶融し、引続き溶融液を冷却し、かつ冷却の際に得られるグラニュールを微粉砕することにより製造する方法において、ガラス配合物が本質的にガラスフリット組成物に相応するモル組成で酸化物および/または酸化物を形成する化合物からなることを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載の組成を有するガラスフリットの製造法。

【請求項8】 ガラス、陶磁器およびセラミックのための装飾用珪瑯において、請求項1から5までのいずれか1項に記載の組成を有する、鉛およびカドミウムを含有

2

しないガラスフリットからなることを特徴とする、ガラス、陶磁器およびセラミックのための装飾用珪瑯。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、硼酸塩ガラスを基礎とする、鉛およびカドミウムを含有しないガラスフリット組成物、その製造法、ならびに該ガラスフリット組成物からなる、ガラス、陶磁器およびセラミックのための装飾用珪瑯に関する。該ガラスフリット組成物の本発明による本質的な成分は、酸化ランタン (La_2O_3) であり、これに反して珪酸 (SiO_2) は、存在しないか、または微量量でのみ存在する。

【0002】

【従来の技術】 ガラス、ガラスセラミック、陶磁器、ボンチャイナおよびセラミックからなる物体の珪瑯引きおよび装飾のために、使用に必要とされる性質プロフィールとは無関係に異なる組成を有するガラスフリットが必要とされる。珪酸塩ガラスを基礎とする青色含有のガラスフリットは、性質、例えば熱膨張係数、溶融挙動および化学的安定性に関連して特に変動する。

【0003】 毒物学的理由から、鉛もカドミウムも含有していない組成を有するガラスフリットである必要がますます増大している。実際に、珪酸塩ガラスを基礎とする鉛不含およびカドミウム不含の種々のガラスフリット組成物、例えば高い酸化亜鉛含量を有するもの (例えば、欧州特許第0267154号明細書、参照) または高い酸化亜鉛含量を有するもの (例えば、欧州特許出願公開第0347379号明細書、参照) または高いジルコニウム含量およびリチウム含量を有するもの (例えば、欧州特許第0294502号明細書、参照) が既に知られているが、しかし、種々の望ましい性質にも拘わらず1つまたは別の要求を満足させることは必ずしも可能である訳ではない。

【0004】 更に、前記の理由から、使用目的に最適なガラスフリット組成物を見出すために、当業者に大きな選択可能性を与えるような鉛およびカドミウムを含有しないガラスフリット組成物に対する要求は、ますます大きいものとなる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 更に、本発明の課題は、微量量ではあるが、しかし種々の使用量を使用することによって、極めて異なる性質の像を有するガラスフリット組成物を得ることに向けられている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 この課題は、該ガラスフリット組成物が網状化組織形成酸化物として酸化ランタン1～24モル%および珪酸0～10モル%を含有し、酸化硼素 (B_2O_3) 対酸化ランタン (La_2O_3) のモル比が3対1～99対1の範囲内にあることによって特徴付けられる、硼酸塩ガラスを基礎とする、鉛およびカド

10

20

30

40

50

3

ミウムを含有しないガラスフリット組成物によって解決される。

【0007】ガラスフリット組成物は、特に SiO_2 5モル%未満を含有し、特に有利には本質的に SiO_2 を含有しない、即ち1モル%未満含有する。

【0008】通常、本発明によるガラスフリット組成物は、 La_2O_3 2～24モル%、 B_2O_3 30～80モル%および4～65モル%の全重量での一連の酸化アルミニウム、酸化亜鉛、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物からの1つまたはそれ以上の酸化物を含有するが、しかし、有利には、本質的に SiO_2 を含有していない。その上、本質的に Li_2O の含有しない組成物は、有利である。

【0009】本発明による硼酸塩ガラスは、 BO_3 基および LaO_3 基を本質的な網状組織形成基として含有する。

【0010】硼酸塩ガラスの粘度は、珪酸塩ガラスの場合よりも数倍低く(Ullmann's encyclopedia of Industrial chemistry, 第A12巻, 第5版, 1989, 第376～377頁、参照)、このことは、本発明による組成物を有するガラスフリットの利点でもある。

【0011】二成分系位相図 La_2O_3 - B_2O_3 から、液相中に La_2O_3 含量1～約25モル%を有する系が液相中に混合の欠陥を有することは明白である(E. M. Levin他, J. Amer. Ceram. Soc. 44 (2), 89 (1961), 参照)。このことは、このような組成物が析出されたガラスを形成することを意味する。ところで、意外なことに、該組成物が付加的に別の酸化物、殊に Al_2O_3 を含有する場合に、前記析出は回避され、かつ純粋なガラス相を混合の欠陥範囲内でも、即ち B_2O_3 対 La_2O_3 のモル比3対1～99対1の際に安定化させることができることが見出された。従って、99対1を上回る B_2O_3 対 La_2O_3 のモル比を有するが、しかし純粋な硼酸塩ガラスと殆ど区別することができないガラスフリットを除外して、予想することができたものよりも少ない La_2O_3 含量を有する完全に新規のガラスフリットを製造することができる。

【0012】好ましいガラスフリット組成物は、 La_2O_3 4～22モル%、 B_2O_3 45～75モル%、 Al_2O_3 0～25モル%、 ZnO 0～30モル%、 Na_2O 0～25モル%、 K_2O 0～10モル%および CaO および/または BaO 0～10モル%を含有し、この場合 Al_2O_3 、 ZnO 、 Na_2O 、 K_2O および CaO および/または BaO の全重量は、10～5モル%であり、前記酸化物以外のものは、全部で10モル%までの量で存在してよい。特に好ましいガラスフリットの組成物は、本質的に La_2O_3 4～22モル%、 B_2O_3 50～70モル%、 Al_2O_3 0～20モル%、 ZnO 0～25モル%、 Na_2O 0～20モル%、 K_2O 0～1モル%および CaO および/または BaO 0～1モル%からなり、こ

4

の場合 Al_2O_3 と ZnO との総和は、10～30モル%であり、記載したアルカリ金属酸化物とアルカリ土類金属酸化物との総和は、4～20モル%である。

【0013】特許請求の範囲に記載されたガラスフリット組成物は、公知方法で、即ち出発物質の混合物を800～1300℃の温度で溶融し、引続き溶融液を水中で急速に冷却する(急冷する)ことによって製造され、この場合溶融液は、常法で耐火性材料からなるセラミックるつぽ中または適当な外被を有する炉中で行なわれる。

【0014】出発物質は、酸化物の形または溶融条件下で形成される化合物の形で溶融すべき混合物中に導入され；例えばアルカリ金属は、しばしば炭酸塩の形で使用され；ガラスフリットが付加的に非化物を含有する場合に、このガラスフリットは、一般にアルカリ金属非化物および/またはアルカリ土類金属非化物の形または NaAlF_6 の形で使用される。このガラスフリットの溶融および急冷の後、グラニュール、鱗片または別のフリット断片は微粉砕される。

【0015】実施例は、種々の成分の選択ならびに種々の成分の割合が所望の化学的物理的性質によって制限されていることを示す：

— 本発明によるガラスフリット組成物の場合、三酸化ランタンの添加は、化学的耐性(耐酸性および耐アルカリ液性)の改善およびガラスの溶融可能性の減少を導く。従って、ランタニオン La^{3+} も、同様に例えば珪酸塩ガラス中の珪素 Si^{4+} は、この種のガラス中で網状組織形成剤として作用する。

【0016】— Al_2O_3 含量が増大するにつれて、平均的膨張係数 α ($\alpha_{20/300}^{\circ\text{C}} 10^{-7}\text{K}^{-1}$)は減少し、溶融開始 T_d ($\eta = 10^6 \text{ dPas}$; ASTM C338-73)は上昇する。

【0017】— Na_2O 含量が増大するにつれて、 α は上昇し、 T_d は減少する。

【0018】— ZnO 含量が増大するにつれて、酸安定性および α は増大し、 T_d は減少する。

【0019】— BaO 含量が増大するにつれて、 α は減少し、 T_d は増大する。

【0020】— TiO_2 含量が増大するにつれて、酸安定性は増大する。

【0021】酸化物、即ち B_2O_3 、 La_2O_3 ならびに Al_2O_3 および/または ZnO および一般に CaO および/または BaO によって全部または部分的に置換されていてもよい Na_2O を微量量だけ用いた場合には、性質が極めて異なっているもよいガラスフリットが得られる：即ち、量的にフリット α の場合には、 α は、例えば約 $50 \cdot 10^{-7}\text{K}^{-1}$ ～約 $100 \cdot 10^{-7}\text{K}^{-1}$ の範囲内にあり、溶融開始 T_d は、470～670℃の範囲内にある。

【0022】本発明によるガラスフリット組成物のガラスフリットを用いた場合には、容易に意図的に調節可能

50

な性質のために、数多くの使用分野を推論することができ、そのためにこれまで青色含有の珪酸塩ガラスが必要とされた。

【0023】本発明によるフリット組成物を用いた場合には、即ち添加される酸化物の組成に応じて、得られたフリットは、1つまたはそれ以上の無機原料との関連でガラス、セラミックまたは陶磁器の裝飾用磁器の製造を可能にする。しかし、珪酸塩を含有していないが、しかし酸素およびランタンを含有している本発明によるフリットのガラス構造は、複合ガラスの曲げ過程ならびに硬質ガラスの曲げ過程で必要とされる温度で溶融可能であり；この理由から、本発明によるフリット組成物は、風防ガラス、船尾ガラス(Heckscheiben)またはサイドガラス(Seitenscheiben)およびパノラマーフ(Panoramadaechern)の製造ならびにガラスまたはセラミックからの板および別の物体の製造に適當である。

【0024】本発明によるガラスフリットおよび原料に適した媒体および必要に応じて他の添加剤は、計画される使用に関連して選択される。該媒体は粒子と一緒に懸濁液を形成し、かつ焼付け過程の間に完全に焼き付けら*20

*れることは、極めて重要なことである。

【0025】前記のように、本発明によるフリット組成物ならびに相応するフリットは、これまで主として青色含有の珪酸塩フリットに決定されていた使用分野を開拓するものである。当業者にとって、この新規のフリットにより、フリット組成物の幅広いスペクトルからそれぞれの使用目的に最適なフリットを選択することができることを可能にする物質が提供される。

【0026】

【実施例】

例1~3

一 船尾ガラスまたはサイドガラスおよびパノラマーフ(単層安全ガラス)のための磁器に使用するために、例1に記載の組成を有するフリットを製造した。

【0027】一 風防ガラス(複合ガラス)のための磁器に使用するために、例2および3に記載の組成を有するフリットを製造した。

【0028】

【表1】

例 No.	1 モル%	2 モル%	3 モル%
La ₂ O ₃	5,14	4,94	9,27
B ₂ O ₃	59,29	57,03	55,55
Al ₂ O ₃	15,81	15,21	9,26
ZnO	11,86	11,41	14,81
Na ₂ O	7,9	11,41	11,11

【0029】例4~39

次の3組の組成物を試験した：

* La₂O₃6.5対B₂O₃75のモル比から出発して表示“6.5”を有する組。

【0030】* La₂O₃12.5対B₂O₃75のモル比から出発して表示“12.5”を有する組。

【0031】* La₂O₃25対B₂O₃75のモル比から出発して表示“25”を有する組。

【0032】全部で39の例(例1~3を含めて)の組

成は、第1a表(組6.5)；2a(組12.5)および3a(組25)に記載されている。もう1つの表(N o. 1b、2bおよび3b)は、全ての組に属し、この場合例には、順次に線状熱膨張係数(α)が記載されており；更に、第1b表、第2b表および第3b表には、39のフリットの軟化開始(Td)が含まれている。

【0033】

【表2】

第1a表: "組 8. 5"

例	4	2	5	6	1	7
La ₂ O ₃	4,76	4,94	4,94	5,14	5,14	5,14
B ₂ O ₃	54,94	57,03	57,03	59,29	59,29	59,29
Al ₂ O ₃	14,65	15,21	15,21	15,81	15,81	15,81
ZnO	10,99	11,41	11,41	11,86	11,86	11,86
Na ₂ O	14,65	7,5	11,41	3,95		7,9
BaO		3,8		3,95	7,9	

(組成は、モル%で記載されている)。

[0034]

* * [表3]

第1b表: "組 6. 5-aおよびTd"

例 No.	$\alpha \text{ 10}^{-3} \text{ K}^{-1}$	Td (°C)
6	55,3	594
1	57,9	612
7	61,9	551
2	63,7	579
5	70,9	537
4	88,0	476

[0035]

※ ※ [表4]

第2a表: "組 12. 5"

例	8	9	10	11	12	13	3	14	15	16
La ₂ O ₃	8,77	8,77	8,93	8,93	8,93	9,09	9,26	9,43	9,43	9,61
B ₂ O ₃	52,63	52,63	53,57	53,57	53,57	54,54	55,56	56,6	56,6	57,69
Al ₂ O ₃	8,77	8,77	8,93	8,93	8,93	9,09	9,26	9,43	15,09	9,61
ZnO	14,03	14,03	14,28	14,28	14,28	14,54	14,81	15,09	11,32	15,38
Na ₂ O	8,77	15,79	10,71	7,14	14,28	12,73	11,11	9,43	7,55	7,69
BaO	7,02		3,57	7,14						

[0036]

[表5]

第2表 (続前)

例	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
La ₂ O ₃	9,61	10	10	10	10	10,42	10,42	10,42	10,42	10,64
B ₂ O ₃	57,69	60	60	60	60	62,5	62,5	62,5	62,5	63,83
Al ₂ O ₃	9,61	10	10	10	10	10,42	10,42	10,42	6,25	17,02
ZnO	11,54	12	12	12	12	16,67	12,5	8,33	12,5	
Na ₂ O	11,54	4		4	8		4,17	8,33	8,33	8,51
BaO		4	8							
CaO				4						

[0037]

* * [表6]

第2表 (続前)

例	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
La ₂ O ₃	10,87	10,87	10,87	10,87	11,11	11,36	11,36	11,9	12,5	
B ₂ O ₃	65,22	65,22	65,22	65,22	66,67	68,18	68,18	71,43	75,0	
Al ₂ O ₃	10,87	5,52	10,67	6,52	17,78	6,82	11,36	11,9	12,5	
ZnO	13,04	13,04	8,69	8,69		9,09				
Na ₂ O		6,35	4,35	8,69	4,45	4,54	9,09	4,76		

[0038]

[表7]

第2b表: "組12.5-αおよびTd"

例No.	$\alpha \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$	Td (°C)
22	52,0	659
27	53,6	665
35	53,8	677
18	59,6	596
19	60,0	620
32	61,8	614
20	61,9	619
14	62,0	586
31	62,1	612
26	62,2	620
28	62,5	609
23	62,4	607
29	63,2	603
34	63,5	635
15	68,0	600
16	68,6	622
21	68,8	595
25	68,9	586
33	69,0	589
24	71,9	597
13	73,2	577
10	75,1	554
11	75,7	543
30	76,8	559

[0039]

* * [表8]

第2b表 (続)

3	78,9	522
8	80,2	520
17	80,9	537
12	84,3	516
9	87,6	488

[0040]

※ ※ [表9]

第3a表: "組25"

例	36	37	38	39
La ₂ O ₃	17,86	19,23	21,19	21,74
B ₂ O ₃	53,57	57,69	63,56	65,22
Al ₂ O ₃			2,54	
ZnO	21,43	23,08	12,71	13,04
Na ₂ O	7,14			

【0041】

* * * [表10]

図3b表: "組25-aおよびTd"

例No.	$\alpha \text{ } 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	Td (°C)
37	60,0	666
39	63,0	674
38	67,6	662
36	74,2	574

【0042】第4表は、組6.5の次の組成物: La_2O_3 5 - B_2O_3 75 - Al_2O_3 20 - ZnO 14 ※示す。専ら、 Na_2O のモル含量が変化する。
 (モルでの組成) への添加剤としての Na_2O の影響を ※ 【0043】
 【表11】

第4表

例No.	Na_2O	$\alpha \text{ } 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	Td °C
7	10	6,193	551
5	15	7,086	532,4
4	20	8,798	476,3

【0044】組12.5の次の組成物: La_2O_3 12.5 - B_2O_3 75への添加剤としての Na_2O と Al_2O_3 との組合せの影響は、図1(a)および図2(Td)に示されている。図1および2には、平均的熱膨張係数 α (図1) および温度Td (溶融開始) (図2) に対して記載された値の曲線群が示されており、したがって Al_2O_3 および Na_2O について図面に記載された限界値 (モルでの記載) および出発混合物の組成により、 α およびTdに関する所望の値を有するガラスフリットのモルでの組成を測定することができる (図3)。

【0045】組12.5の次の組成物: La_2O_3 12.5 - B_2O_3 75 (モルでの組成) への添加剤としての Na_2O と ZnO との組合せの影響は、図4(a)および図5(Td)に示されており、かつ図7(a)および図8(Td)にさらに記載されている。 α およびTdについての曲線群ならびに ZnO および Na_2O に記載された限界値から、出発混合物の組成との関連で α およびTdに関する所望の値を有するガラスフリットのモルでの組成を測定することができる (図6および図9)。

【0046】組12.5の次の組成物: La_2O_3 12.5 - B_2O_3 75 - Na_2O 10 (モルでの組成) への添加剤としての ZnO と Al_2O_3 との組合せの影響は、図10(a)および図11(Td)に示されている。 α およびTdについての曲線群ならびに Al_2O_3 および ZnO に記載された限界値から、出発混合物の組成との関連で α およびTdに関する所望の値を有するガラスフリットのモルでの組成を測定することができる (図12)。

【0047】第5表には、組成物が (モルで) 含まれており、かつ組6.5および12.5の場合に BaO による Na_2O の交換が生じることが示されている。

【0048】組12.5: La_2O_3 12.5 - B_2O_3 75 - Al_2O_3 12.5 - ZnO 15 - $[10-x] \text{Na}_2\text{O} - x \text{BaO}$ 。

【0049】組6.5: La_2O_3 6.5 - B_2O_3 75 - Al_2O_3 20 - ZnO 15 - $[10-x] \text{Na}_2\text{O} - x \text{BaO}$ 。
 【0050】
 【表12】

第5表

No.	La ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZnO	Na ₂ O	BaO	$\alpha \cdot 10^{-4}$ K ⁻¹	Td (°C)
21	12,5	75	12,5	15	10		68,8	595
18	12,5	75	12,5	15	5	5	59,6	596
20	12,5	75	12,5	15		10	61,9	619
7	6,5	75	20	15	10		61,9	551
6	6,5	75	20	15	5	5	55,3	594
1	6,5	75	20	15		10	57,9	612

(組成物の酸化物含量は、モルで記載されている)

【0051】第5表

No. $\alpha \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (組成物の酸化物含量は、モルで記載されている)

第5表によれば、BaOによるNa₂Oの部分的交換により、 α の明らかな減少および同時にTdの僅かな上昇が生じる。 α の作用は、この場合によりいっそう大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、組12.5の次の組成物：La₂O₃ 2.5-B₂O₃ 75への添加剤としてのNa₂O₃とAl₂O₃との組合せの場合の平均的熱膨張係数 α に対して記載された値の曲線群を示す線図。

【図2】図2は、組12.5の次の組成物：La₂O₃ 2.5-B₂O₃ 75への添加剤としてのNa₂O₃とAl₂O₃との組合せの場合の温度Td(溶融開始)に対して記載された値の曲線群を示す線図。

【図3】図3は、組12.5の次の組成物：La₂O₃ 2.5-B₂O₃ 75への添加剤としてのNa₂O₃とAl₂O₃との組合せの場合のモルでの酸化物含量を表す表。

【図4】図4は、組12.5の次の組成物：La₂O₃ 2.5-B₂O₃ 75への添加剤としてのNa₂O₃とZnOとの組合せの場合の平均的熱膨張係数 α に対して記載された値の曲線群を示す線図。

【図5】図5は、組12.5の次の組成物：La₂O₃ 2.5-B₂O₃ 75への添加剤としてのNa₂O₃とZnOとの組合せの場合の温度Tdに対して記載された値の

曲線群を示す線図。

【図6】図6は、組12.5の次の組成物：La₂O₃ 2.5-B₂O₃ 75への添加剤としてのNa₂O₃とZnOとの組合せの場合のモルでの酸化物含量を表す表。

【図7】図7は、組12.5の次の組成物：La₂O₃ 2.5-B₂O₃ 75への添加剤としてのNa₂O₃とZnOとの組合せの場合の平均的熱膨張係数 α に対して記載された値の曲線群を示す線図。

【図8】図8は、組12.5の次の組成物：La₂O₃ 2.5-B₂O₃ 75への添加剤としてのNa₂O₃とZnOとの組合せの場合の温度Tdに対して記載された値の曲線群を示す線図。

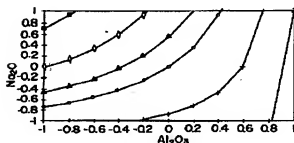
【図9】図9は、組12.5の次の組成物：La₂O₃ 2.5-B₂O₃ 75への添加剤としてのNa₂O₃とZnOとの組合せの場合のモルでの酸化物含量を表す表。

【図10】図10は、組12.5の次の組成物：La₂O₃ 2.5-B₂O₃ 75-Na₂O 10への添加剤としてのZnOとAl₂O₃との組合せの場合の平均的熱膨張係数 α に対して記載された値の曲線群を示す線図。

【図11】図11は、組12.5の次の組成物：La₂O₃ 2.5-B₂O₃ 75-Na₂O 10への添加剤としてのZnOとAl₂O₃との組合せの場合の温度Tdに対して記載された値の曲線群を示す線図。

【図12】図12は、組12.5の次の組成物：La₂O₃ 2.5-B₂O₃ 75-Na₂O 10への添加剤としてのZnOとAl₂O₃との組合せの場合のモルでの酸化物含量を表す表。

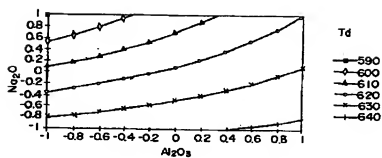
【図1】



【図3】

$\alpha \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$	図1および図2		図4および図5	
	-1	+1	-1	+1
Al ₂ O ₃ (モル)	12.5	20	15	20
Na ₂ O (モル)	5	10	10	15

【図2】



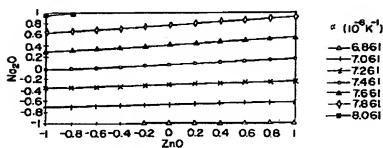
【図9】

図7および図8	-1	+1
ZnO (モル)	0	20
Na2O (モル)	0	10

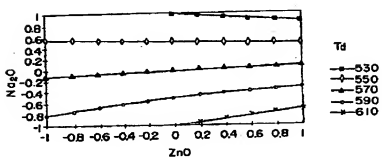
【図12】

図10および図11	-1	+1
Al2O3 (モル)	12.5	20
ZnO (モル)	0	1.5

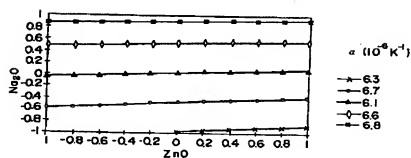
【図4】



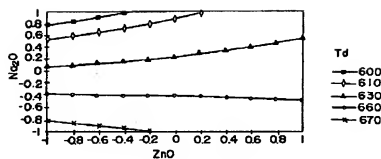
【図5】



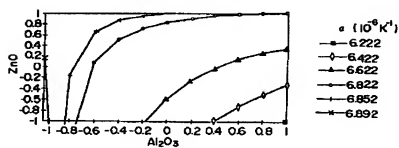
【図7】



【図8】



【図10】



【図11】

